

10/580916

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2006/304473

International filing date: 08 March 2006 (08.03.2006)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2005-066009  
Filing date: 09 March 2005 (09.03.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 01 June 2006 (01.06.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2 0 0 5 年    3 月    9 日

出 願 番 号  
Application Number:

特 願 2 0 0 5 - 0 6 6 0 0 9

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 5 - 0 6 6 0 0 9

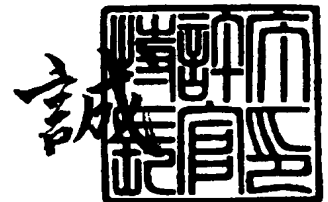
出 願 人  
Applicant(s):

積水化学工業株式会社

2 0 0 6 年    5 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】	特許願
【整理番号】	04P01517
【提出日】	平成17年 3月 9日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01G 4/12
【発明者】	
【住所又は居所】	滋賀県甲賀市水口町泉1 2 5 9 積水化学工業株式会社内
【氏名】	丸本 忠
【特許出願人】	
【識別番号】	000002174
【氏名又は名称】	積水化学工業株式会社
【代表者】	大久保 尚武
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005083
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

マトリックス樹脂、液状可塑剤、アセチルアセトン、アルカリ金属イオン、並びに、マグネシウムイオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属イオンを含有する合わせガラス用中間膜であって、前記アルカリ金属イオンの含有量が 20 ～ 120 ppm、前記マグネシウムイオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属イオンの含有量が 20 ～ 50 ppm、かつ、前記アセチルアセトンの含有量がマトリックス樹脂 100 重量部に対して 0.01 ～ 1 重量部であることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項 2】

マグネシウムイオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属イオンはマグネシウムイオンであることを特徴とする請求項 1 記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の合わせガラス用中間膜と、前記合わせガラス用中間膜を挟持する 2 枚のガラス板とを有する合わせガラスであって、少なくとも一方の前記合わせガラス用中間膜と前記ガラス板との界面に金属コーティング層を有することを特徴とする合わせガラス。

【書類名】明細書

【発明の名称】合わせガラス用中間膜及び合わせガラス

【技術分野】

【0001】

本発明は、残存アルカリ金属イオンによるコロジョン（金属錆）の発生を防止することができ、耐貫通性に優れた合わせガラス用中間膜及び合わせガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

合わせガラスは、外部衝撃を受けて破損してもガラスの破片が飛散することが少なく安全であるため、自動車等の車両、航空機、建築物等の窓ガラス等として広く使用されている。合わせガラスとしては、少なくとも一対のガラス間に、例えば、可塑剤により可塑化されたポリビニルブチラル樹脂等のポリビニルアセタール樹脂からなる合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させたもの等が挙げられる。

【0003】

このような合わせガラスのなかでも、合わせガラス用中間膜とガラス板との界面に金属コーティング層を有する合わせガラスは、熱線反射合わせガラスや低反射合わせガラスとして広く使用されている（特許文献1参照）。

【0004】

ところで、このような合わせガラスに用いられる合わせガラス用中間膜は、その製造時に塩酸等の酸溶液が添加され、更に、この酸溶液を中和する目的で水酸化ナトリウム溶液や水酸化カリウム溶液等のアルカリ溶液も添加される。そのため、合わせガラス用中間膜には、アルカリ溶液に起因したナトリウムイオンやカリウムイオン等のアルカリ金属イオンが残存していた。

【0005】

このアルカリ金属イオンは、合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力を調整する役割も有しているが、このような合わせガラス用中間膜を熱線反射合わせガラス等に用いると、合わせガラス用中間膜中の残存アルカリ金属イオンと、金属コーティング層とが反応を起こし、コロジョン（金属錆）を生じるという問題があった。

【特許文献1】特開2000-290044号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記現状に鑑み、残存アルカリ金属イオンによるコロジョン（金属錆）の発生を防止することができ、耐貫通性に優れた合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、マトリックス樹脂、液状可塑剤、アセチルアセトン、アルカリ金属イオン、並びに、マグネシウムイオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選択される少なくとも1種の金属イオンを含有する合わせガラス用中間膜であって、前記アルカリ金属イオンの含有量が20～120ppm、前記マグネシウムイオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選択される少なくとも1種の金属イオンの含有量が20～50ppm、かつ、前記アセチルアセトンの含有量がマトリックス樹脂100重量部に対して0.01～1重量部である合わせガラス用中間膜である。

以下に本発明を詳述する。

【0008】

本発明者らは、これまでに合わせガラス用中間膜の製造方法を改善する等の方法により、残存アルカリ金属イオンの量を低減する方法を検討し、このように残存アルカリ金属イオンが極微量となった合わせガラス用中間膜ではコロジョン（金属錆）の発生を効果的に抑制できることを見出した。しかしながら、このように残存アルカリ金属イオンを極微量ま

で低減させた場合には、合わせガラス用中間膜と板ガラスとの接着力が異常に亢進して、得られる合わせガラスの耐貫通性が劣るという問題が生じた。

これに対して、アルカリ金属イオンの量を低減させた合わせガラス用中間膜に、マグネシウムイオン又はアルカリ土類金属イオンを添加することにより、得られる合わせガラスのコロジョンの発生を低減し、耐貫通性を向上させることを考えたが、マグネシウムイオン及びアルカリ土類金属イオンの接着力調整効果は不充分であり、耐貫通性を向上させるには極端な量を加える必要があった。マグネシウムイオン又はアルカリ土類金属イオンを含有する合わせガラス用中間膜に対して、少量のアルカリ金属イオンを添加することにより、得られる合わせガラスの耐貫通性を向上させることも考えられたが、耐貫通性とコロジョンの発生抑制とを両立することは困難であった。

本発明者らは、鋭意検討の結果、アルカリ金属イオンとマグネシウムイオン又はアルカリ土類金属イオンに加え、更に接着力調整剤としてアセチルアセトンを用い、これらの含有量を一定範囲とすることにより、コロジョンの発生防止と十分な耐貫通性とを兼ね備えた合わせガラスを得ることができるということを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0009】

本発明の合わせガラス用中間膜は、マトリックス樹脂、液状可塑剤、アセチルアセトン、アルカリ金属イオン、並びに、マグネシウムイオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選択される少なくとも1種の金属イオンを含有する。

#### 【0010】

上記マトリックス樹脂としては特に限定されないが、例えば、ポリビニルアセタール樹脂等が好適である。上記ポリビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルアルコールをアルデヒドによりアセタール化して得られるポリビニルアセタール樹脂であれば特に限定されるものではないが、ポリビニルブチラール樹脂が好適である。また、必要に応じて2種以上のポリビニルアセタール樹脂を併用してもよい。

上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度の好ましい下限は40%、好ましい上限は85%であり、より好ましい下限は60%、より好ましい上限は75%である。

#### 【0011】

上記ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールをアルデヒドによりアセタール化することにより調製することができる。

上記原料となるポリビニルアルコールは、通常、ポリ酢酸ビニルを鹸化することにより得られ、鹸化度80~99.8モル%のポリビニルアルコールが一般的に用いられる。

また、上記ポリビニルアルコールの重合度の好ましい下限は200、好ましい上限は3000である。200未満であると、得られる合わせガラスの耐貫通性が低下することがあり、3000を超えると、樹脂膜の成形性が悪くなり、しかも樹脂膜の剛性が大きくなり過ぎ、加工性が悪くなることがある。より好ましい下限は500、より好ましい上限は2000である。

#### 【0012】

上記アルデヒドとしては特に限定されないが、一般には、炭素数が1~10のアルデヒドが好適に用いられる。上記炭素数が1~10のアルデヒドとしては特に限定されず、例えば、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-パレルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。なかでも、*n*-ブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-パレルアルデヒドが好ましく、炭素数が4の*n*-ブチルアルデヒドがより好ましい。これらのアルデヒドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0013】

上記液状可塑剤としては特に限定されず、例えば、ジヘキシルアジペート、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート、テトラエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、テトラエチレングリコールジ-ヘプタノエート、トリエチレングリコー

ルージヘブタノエート等が挙げられる。

【0014】

上記液状可塑剤としては、上記液状可塑剤の他、従来公知の合わせガラス用中間膜用可塑剤を用いることができる。このような液状可塑剤としては特に限定されず、例えば、一塩基性有機酸エステル、多塩基性有機酸エステル等の有機系可塑剤；有機リン酸系、有機亜リン酸系等のリン酸系可塑剤等が挙げられる。

【0015】

上記一塩基性有機酸エステル系可塑剤としては特に限定されず、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコールと、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプチル酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸（n-ノニル酸）、デシル酸等の一塩基性有機酸との反応によって得られたグリコール系エステルが挙げられる。なかでも、トリエチレングリコールジカプロン酸エステル、トリエチレングリコールジ2-エチル酪酸エステル、トリエチレングリコールジn-オクチル酸エステル、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキシル酸エステル等のトリエチレングリコール等が好適である。

【0016】

上記多塩基性有機酸エステル系可塑剤としては特に限定されず、例えば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の多塩基性有機酸と炭素数4～8の直鎖状又は分枝状アルコールのエステル等が挙げられる。なかでも、ジブチルセバシン酸エステル、ジオクチルアゼライン酸エステル、ジブチルカルビトールアジピン酸エステル等が好適である。

上記有機リン酸系可塑剤としては特に限定されず、例えば、トリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート等が挙げられる。

【0017】

本発明の合わせガラス用中間膜は、マグネシウムイオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選択される少なくとも1種の金属イオンの含有量の上限が20ppm、下限が50ppmである。20ppm未満であると、コロジョンを発生しない程度の量のアルカリ金属イオンと併用しても、上記合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力が異常亢進し、合わせガラス全体として耐貫通性が低下し、50ppmを超えても、それ以上の耐貫通性の向上効果は得られない。

なかでも、マグネシウムイオンが好適である。本発明の合わせガラス用中間膜は、マグネシウムイオンを含有することにより、コロジョンの発生及び耐貫通性の異常亢進をより効果的に抑制することができる。

本発明の合わせガラス用中間膜にマグネシウムイオンを配合する態様としては特に限定されないが、ヘブタン酸マグネシウムの形で添加することが好ましい。

【0018】

本発明の合わせガラス用中間膜は、上記アルカリ金属イオンの含有量の下限が20ppm、上限が120ppmである。20ppm未満であると、上記合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力が異常亢進し、合わせガラス全体として耐貫通性が低下し、120ppmを超えると、合わせガラスにコロジョンが生じる。

上記アルカリ金属イオンは、マトリックス樹脂を製造する工程で使用するアルカリ溶液に起因するものであってもよく、アルキル塩等の形で別に添加したものであってもよい。

本発明の合わせガラス用中間膜にアルカリ金属イオンを配合する態様としては特に限定されないが、ノナン酸カリウムの形で添加することが好ましい。

【0019】

上記アセチルアセトン は、合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力を調整する目的で用いられる。

上記アセチルアセトンの添加量としては、上記マトリックス樹脂100重量部に対して下限は0.01重量部、上限は1重量部である。0.01重量部未満であると、アセチルアセトンを添加したことによる効果が得られず、1重量部を超えると、合わせガラス用中間

膜とガラス板との接着力が弱くなりすぎる。

【0020】

本発明の合わせガラス用中間膜は、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。上記紫外線吸収剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、及び、ベンゾエート系化合物等が挙げられる。

【0021】

上記ベンゾトリアゾール系化合物としては特に限定されず、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、Tinuvin P)、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、Tinuvin 320)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、Tinuvin 326)、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、Tinuvin 328)等が挙げられる。

【0022】

上記ベンゾフェノン系化合物としては特に限定されず、例えば、オクタベンゾン(チバガイギー社製、Chimassorb 81)等が挙げられる。

上記トリアジン系化合物としては特に限定されず、例えば、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール(チバガイギー社製、Tinuvin 1577 FF)等が挙げられる。

上記ベンゾエート系化合物としては特に限定されず、例えば、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート(チバガイギー社製、Tinuvin 120)等が挙げられる。

【0023】

本発明の合わせガラス用中間膜における上記紫外線吸収剤の含有量の好ましい下限は、マトリックス樹脂100重量部に対して0.01重量部、好ましい上限は5.0重量部である。0.01重量部未満であると、紫外線吸収剤の効果がほとんど得られないことがあり、5.0重量部を超えると、樹脂の耐候劣化を引き起こすことがある。より好ましい下限は0.05重量部、より好ましい上限は1.0重量部である。

【0024】

本発明の合わせガラス用中間膜は、更に必要に応じて、光安定剤、界面活性剤、難燃剤、帯電防止剤、耐湿剤、熱線反射剤、熱線吸収剤等の従来公知の添加剤を含有してもよい。

【0025】

本発明の合わせガラス用中間膜の厚さの好ましい下限は150  $\mu\text{m}$ 、好ましい上限は3000  $\mu\text{m}$ である。150  $\mu\text{m}$ 未満であると、合わせガラスとした際に耐貫通性が低下することがあり、3000  $\mu\text{m}$ を超えると、合わせガラスとした際に全体として厚くなりすぎる。より好ましい下限は250  $\mu\text{m}$ 、より好ましい上限は800  $\mu\text{m}$ である。

【0026】

本発明の合わせガラス用中間膜を製造する方法としては特に限定されず、例えば、以下のような方法が挙げられる。

まず、上記マトリックス樹脂は、製造過程でアルカリ中和が行われているためアルカリ溶液に起因するナトリウムイオンやカリウムイオン等のアルカリ金属イオンが上記ポリビニルアセタール樹脂中に200~500 ppm程度残存する。この残存アルカリ金属イオンがコロジョンの原因となるため、上記マトリックス樹脂をよく水洗する。上記水洗等により、残存アルカリ金属イオンの量を最大10 ppm程度まで減らすことができる。

本発明の合わせガラス用中間膜では、アルカリ金属イオンの含有量が20~120 ppm、マグネシウムイオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選択される少なくとも1種の金属イオンの含有量が20~50 ppmであるため、アルカリ金属イオンを有するアルキル塩とマグネシウムイオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選択される少なくとも1種の金属イオンを有するアルキル塩とを添加して調整する。次いで、マトリックス樹脂にアセチルアセトンを添加し、更に、液状可塑剤と、必要に応じて配合する添



加剤とを、添加して混練し成形する。

【0027】

上記混練の方法としては特に限定されず、例えば、押出機、ブラストグラフ、ニーダー、パンバリーミキサー、カレンダーロール等を用いる方法が挙げられる。なかでも、連続的な生産に適することから、押出機を用いる方法が好適である。

【0028】

上記成形の方法としては特に限定されず、例えば、押し出し法、カレンダー法、プレス法等が挙げられる。

【0029】

本発明の合わせガラス用中間膜を用いてなる合わせガラスもまた、本発明の1つである。

【0030】

本発明の合わせガラスは、上記合わせガラス用中間膜と上記合わせガラス用中間膜を挟持する2枚のガラス板とを有する合わせガラスであって、少なくとも一方の上記合わせガラス用中間膜と上記ガラス板との界面に金属コーティング層を有する合わせガラスである。

【0031】

上記金属コーティング層としては特に限定されず、例えば、金、銀、銅、アルミニウム等の金属、酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン、酸化錫、酸化インジウム、酸化タンゲステン等の金属酸化物が挙げられる。

【0032】

上記金属コーティング層の製造方法としては特に限定されず、例えば、真空蒸着法が挙げられる。

【0033】

本発明の合わせガラスの製造方法としては特に限定されず、従来公知の合わせガラスの製造方法を用いることができる。

【0034】

本発明の合わせガラスは、上記構成からなることから、残存アルカリ金属イオンによるコロジョンの発生や合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力の異常亢進を防ぐことができることから、例えば、自動車等のフロントガラス等として好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0035】

本発明によれば、残存アルカリ金属イオンによるコロジョン（金属錆）の発生を防止することができ、耐貫通性に優れた合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0037】

（A）金属イオン量の変化に対する合わせガラスの変化観察

（実験例1）

（1）マトリックス樹脂の合成

純水2890重量部に、平均重合度1700、鹸化度99.2モル%のポリビニルアルコール275重量部を加えて加熱溶解した。この反応系を15℃に温度調節し、35重量%の塩酸201重量部とn-ブチルアルデヒド157重量部を加え、この温度を保持して反応物を析出させた。その後、反応系を60℃で3時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、更に、過剰の水で2時間水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラル樹脂を得た。この樹脂の平均ブチラル化度は68.5モル%であった。

【0038】

## (2) マトリックス樹脂の水洗

得られたポリビニルブチラール樹脂を温水中にて12時間攪拌することにより水洗した。この操作を3回行った。これにヘプタン酸マグネシウム、及び、ノナン酸カリウムを添加することにより、マグネシウムイオンの量を20ppm、アルカリ金属イオンの量を45ppmに調整した。なお、金属イオンの量はIPC発光元素分析により測定した。

【0039】

## (3) 合わせガラス用中間膜の製造

得られたポリビニルブチラール樹脂100重量部に対して、液状可塑剤であるトリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)と、アセチルアセトン0.1重量部を添加し、プラスト機にて混練し、押出機により金型よりシート状に押し出して、厚さ745 $\mu$ mの合わせガラス用中間膜を得た。

【0040】

## (4) 合わせガラスの製造

得られた合わせガラス用中間膜を、その両端から金属コーティング層が施されたフロートガラス(縦30cm×横30cm×厚さ2.5mm)で挟み込み、これをゴムバック内に入れ、2.6kPaの真空度で20分間脱気した後、脱気したままオープンに移し、更に90℃で30分間保持しつつ真空プレスした。このようにして予備圧着された合わせガラスをオートクレーブ中で135℃、圧力1.2MPaの条件で20分間圧着を行い、合わせガラスを得た。

【0041】

### (実験例2)

ヘプタン酸マグネシウムとノナン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムイオンの量を35ppm、アルカリ金属イオンの量を79ppmとした以外は、実験例1と同様にして合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

【0042】

### (実験例3)

ヘプタン酸マグネシウムとノナン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムイオンの量を50ppm、アルカリ金属イオンの量を113ppmとした以外は、実験例1と同様にして合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

【0043】

### (実験例4)

ヘプタン酸マグネシウムとノナン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムイオンの量を75ppm、アルカリ金属イオンの量を169ppmとした以外は、実験例1と同様にして合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

【0044】

### (実験例5)

ヘプタン酸マグネシウムとノナン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムイオンの量を100ppm、アルカリ金属イオンの量を225ppmとした以外は、実験例1と同様にして合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

【0045】

## <評価>

### (1) ヘイズ値の測定

実験例1、3、4、5で得られた合わせガラスを23℃の水に24時間浸漬し、JIS K 6714(1995)に準拠して合わせガラスのヘイズ値を測定した。結果より得られたグラフを図1に示した。

【0046】

### (2) バンメル値の測定

実験例1、3、4、5で得られた合わせガラスを-18℃±0.6℃の温度に16時間調整し、この合わせガラスの中央部(縦150mm×横150mmの部分)を頭部が0.45kgのハンマーで打って、ガラスの粒径が6mm以下になるまで粉碎し、ガラスが部分

剥離した後の膜の露出度を測定し、下記表 1 によりパンメル値を求めた。

なお、パンメル値とは、合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力の度合いを調べるためのもので、合わせガラスを $-18^{\circ}\text{C}\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ の温度に 16 時間調整し、この合わせガラスの中央部（縦 150 mm×横 150 mm の部分）を頭部が 0.45 kg のハンマーで打って、ガラスの粒径が 6 mm 以下になるまで粉砕し、ガラスが部分剥離した後の膜の露出度（面積 %）により規定した値であり、表 1 で定義される。

結果より得られたグラフを図 2 に示した。

【0047】

【表 1】

中間膜の露出度(%)	パンメル値
100	0
90	1
85	2
60	3
40	4
20	5
10	6
5	7
2以下	8

【0048】

（3）白化距離の測定

実験例 2 で得られた合わせガラスを $50^{\circ}\text{C}$ 、湿度 97 % の条件下に置き、経過時間に対する辺からの白化距離を測定した。

結果より得られたグラフを図 3 に示した。

【0049】

（B）コロジョン発生条件とパンメル値測定

（実施例 1）

実験例 1 と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

【0050】

（比較例 1）

アセチルアセトンを追加しなかったこと以外は、実験例 1 と同様にして合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

【0051】

（比較例 2）

ヘプタン酸マグネシウムの量を調整することによりマグネシウムイオンの量を 10 ppm にした以外は、実験例 1 と同様にして合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

【0052】

（比較例 3）

ヘプタン酸マグネシウムの量を調整することによりマグネシウムイオンの量を 60 ppm にした以外は、実験例 1 と同様にして合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

【0053】

（比較例 4）

ノナン酸カリウムの量を調整することによりアルカリ金属イオンの量を 10 ppm にした以外は、実験例 1 と同様にして合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

【0054】

（比較例 5）

ノナン酸カリウムの量を調整することによりアルカリ金属イオンの量を 130 ppm にした以外は、実験例 1 と同様にして合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

【0055】

<評価>

実施例1及び比較例1～5で得られた合わせガラスに対して以下の評価を行った。結果を表2に示した。

【0056】

(1) コロジョンの確認

得られた合わせガラスを50℃、湿度97%の条件下に24時間置き、目視により以下の評価を行った。

○ コロジョンは発生していなかった。

× コロジョンが発生していた。

【0057】

(2) バンメル値の測定

得られた合わせガラスを-18℃±0.6℃の温度に16時間調整し、この合わせガラスの中央部(縦150mm×横150mmの部分)を頭部が0.45kgのハンマーで打って、ガラスの粒径が6mm以下になるまで粉砕し、ガラスが部分剥離した後の膜の露出度を測定し、上記表1によりバンメル値を求めた。以下の基準により評価を行った。

○ バンメル値3～6

× バンメル値0～2、7～8

【0058】

【表2】

	Mg濃度(ppm)	アルカリ金属濃度(ppm)	アセチルアセトン(重量部)	コロジョン	バンメル値
実施例1	20	45	0.1	○	○
比較例1	20	45	0	○	×
比較例2	10	45	0.1	○	×
比較例3	60	45	0.1	×	×
比較例4	20	10	0.1	○	×
比較例5	20	130	0.1	×	×

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明によれば、残存アルカリ金属イオンによるコロジョン(金属錆)の発生を防止することができ、耐貫通性に優れた合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0060】

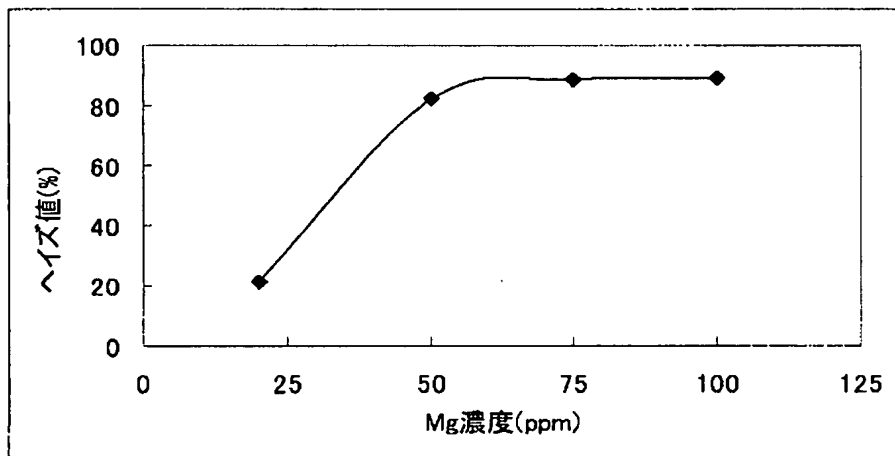
【図1】実験例で得られた合わせガラスのヘイズ値の測定結果を示したグラフ図である。

【図2】実験例で得られた合わせガラスのバンメル値の測定結果を示したグラフ図である。

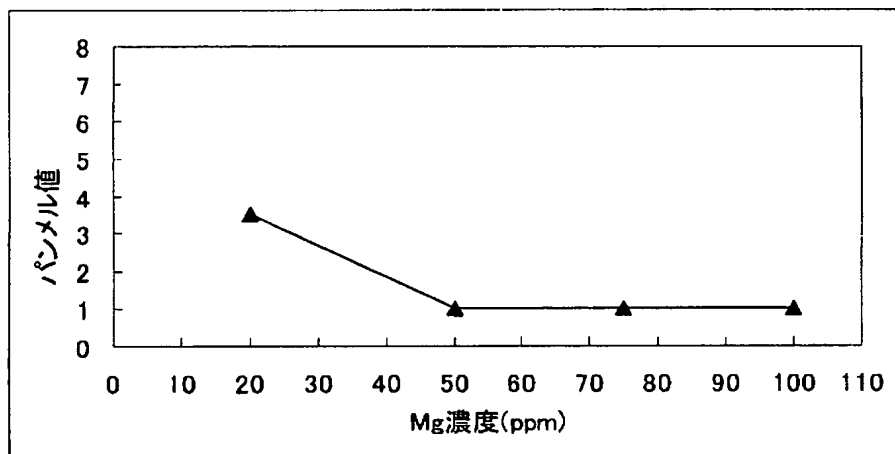
【図3】実験例で得られた合わせガラスの白化距離の測定結果を示したグラフ図である。

【書類名】 図面

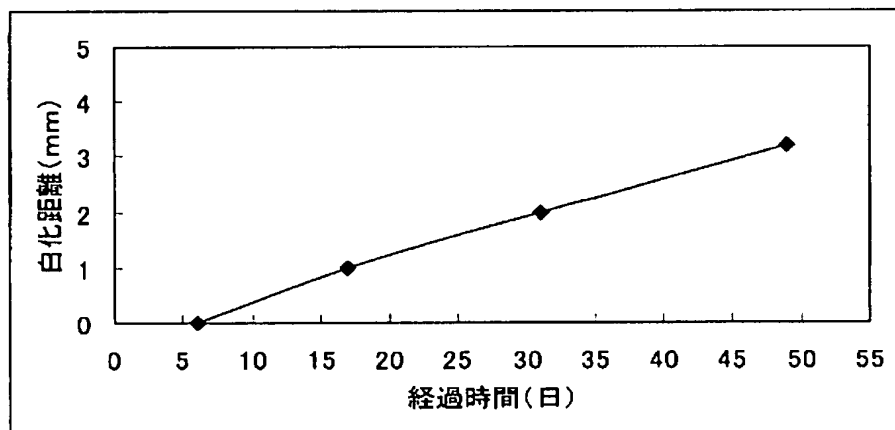
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】残存アルカリ金属イオンによるコロジョン（金属錆）の発生を防止することができ、耐貫通性に優れた合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを提供する。

【解決手段】マトリックス樹脂、液状可塑剤、アセチルアセトン、アルカリ金属イオン、並びに、マグネシウムイオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選択される少なくとも1種の金属イオンを含有する合わせガラス用中間膜であって、前記アルカリ金属イオンの含有量が20～120ppm、前記マグネシウムイオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選択される少なくとも1種の金属イオンの含有量が20～50ppm、かつ、前記アセチルアセトンの含有量がマトリックス樹脂100重量部に対して0.01～1重量部である合わせガラス用中間膜。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 2 1 7 4

19900829

新規登録

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号  
積水化学工業株式会社

10/580916

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

YASUTOMI, Yasuo  
Chuo BLDG., 4-20, Nishinakajima 5-chome,  
Yodogawa-ku, Osaka-shi, Osaka  
5320011  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 12 June 2006 (12.06.2006)	
Applicant's or agent's file reference SK433WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP2006/304473	International filing date (day/month/year) 08 March 2006 (08.03.2006)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 09 March 2005 (09.03.2005)
Applicant Sekisui Chemical Co., Ltd. et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, **on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
09 March 2005 (09.03.2005)	2005-066009	JP	01 June 2006 (01.06.2006)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  <b>Masashi Honda</b>
Facsimile No. +41 22 338 82 70	Facsimile No. +41 22 338 70 10 Telephone No. +41 22 338 82 54



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年9月14日 (14.09.2006)

PCT

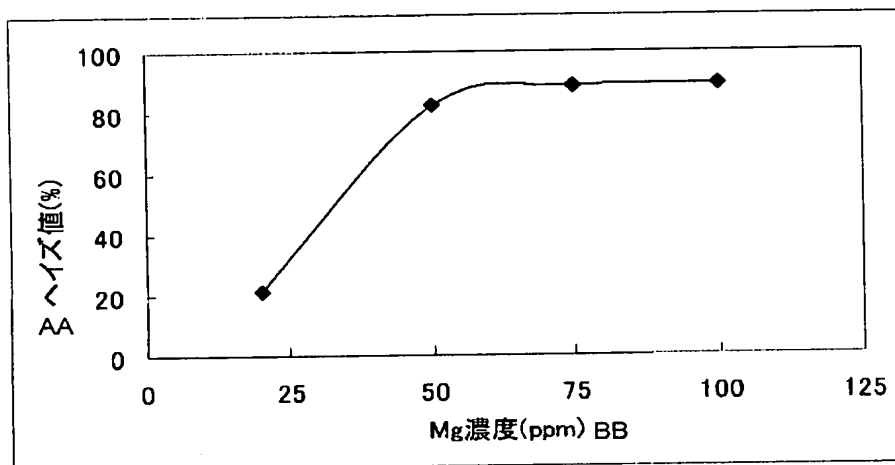
(10) 国際公開番号  
WO 2006/095770 A1

- (51) 国際特許分類:  
C03C 27/12 (2006.01) B60J 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304473
- (22) 国際出願日: 2006年3月8日 (08.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2005-066009 2005年3月9日 (09.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸本忠 (MARUMOTO, Tadashi) [JP/JP]; 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 安富康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) Title: INTERLAYER FOR LAMINATED GLASS AND LAMINATED GLASS

(54) 発明の名称: 合わせガラス用中間膜及び合わせガラス



AA... HAZE (%)

BB... Mg CONCENTRATION (ppm)

(57) Abstract: An interlayer for laminated glasses which can prevent a glass-surface metallic coating from developing color spots due to a residual alkali metal. It has excellent penetration resistance, hardly changes with time in adhesion to the glass, and hardly generates a buildup (color streaks on the interlayer for laminated glasses). The interlayer for laminated glasses comprises a matrix resin, a liquid plasticizer, acetylacetone, an alkali metal, and at least one metal selected from the group consisting of magnesium and alkaline earth metals, wherein the content of the alkali metal is 20-120 ppm, that of the at least one metal selected from the group consisting of magnesium and alkaline earth metals is 15-60 ppm, excluding 60 ppm, and that of acetylacetone is 0.008 parts by weight or higher per 100 parts by weight of the matrix resin.

[続葉有]



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、残存アルカリ金属によるガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生を防止することができ、耐貫通性に優れ、ガラスとの接着力の経時変化及びビルドアップ（合わせガラス用中間膜の色スジ）の発生がほとんどない合わせガラス用中間膜、並びに、合わせガラスを提供することを目的とする。本発明は、マトリックス樹脂、液状可塑剤、アセチルアセトン、アルカリ金属、並びに、マグネシウム及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属を含有する合わせガラス用中間膜であって、前記アルカリ金属の含有量が20～120ppm、前記マグネシウム及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属の含有量が15ppm以上、60ppm未満、かつ、前記アセチルアセトンの含有量がマトリックス樹脂100重量部に対して0.008重量部以上である合わせガラス用中間膜である。

## 明 細 書

### 合わせガラス用中間膜及び合わせガラス

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、残存アルカリ金属によるガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生を防止することができ、耐貫通性に優れ、ガラスとの接着力の経時変化及びビルドアップ(合わせガラス用中間膜の色スジ)の発生がほとんどない合わせガラス用中間膜、並びに、合わせガラスに関する。

#### 背景技術

- [0002] 合わせガラスは、外部衝撃を受けて破損してもガラスの破片が飛散することが少なく安全であるため、自動車等の車両、航空機、建築物等の窓ガラス等として広く使用されている。合わせガラスとしては、少なくとも一対のガラス間に、例えば、可塑剤により可塑化されたポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール樹脂からなる合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させたもの等が挙げられる。
- [0003] このような合わせガラスのなかでも、合わせガラス用中間膜とガラス板との界面に金属コーティング層を有する合わせガラスは、熱線反射合わせガラスや低反射合わせガラスとして広く使用されている(特許文献1参照)。
- [0004] ところで、このような合わせガラスに用いられる合わせガラス用中間膜は、その製造時に塩酸等の酸溶液が添加され、更に、この酸溶液を中和する目的で水酸化ナトリウム溶液や水酸化カリウム溶液等のアルカリ溶液も添加される。そのため、合わせガラス用中間膜には、アルカリ溶液に起因したナトリウムやカリウム等のアルカリ金属が残存していた。
- [0005] このアルカリ金属は、合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力を調整する役割も有しているが、このような合わせガラス用中間膜を熱線反射合わせガラス等に用いると、合わせガラス用中間膜中の残存アルカリ金属と、金属コーティング層とが反応を起こし、ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点を生じるという問題があった。

特許文献1: 特開2000-290044号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記現状に鑑み、残存アルカリ金属によるガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生を防止することができ、耐貫通性に優れ、ガラスとの接着力の経時変化及びビルドアップ(合わせガラス用中間膜の色スジ)の発生がほとんどない合わせガラス用中間膜、並びに、合わせガラスを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明は、マトリックス樹脂、液状可塑剤、アセチルアセトン、アルカリ金属、並びに、マグネシウム及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属を含有する合わせガラス用中間膜であって、前記アルカリ金属の含有量が20～120ppm、前記マグネシウム及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属の含有量が15ppm以上、60ppm未満、かつ、前記アセチルアセトンの含有量がマトリックス樹脂100重量部に対して0.008重量部以上である合わせガラス用中間膜である。

以下に本発明を詳述する。

- [0008] 本発明者らは、これまでに合わせガラス用中間膜の製造方法を改善する等の方法により、残存アルカリ金属の量を低減する方法を検討し、このように残存アルカリ金属が極微量となった合わせガラス用中間膜ではガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生を効果的に抑制できることを見出した。しかしながら、このように残存アルカリ金属を極微量まで低減させた場合には、合わせガラス用中間膜と板ガラスとの接着力が異常に亢進して、得られる合わせガラスの耐貫通性が劣るという問題が生じた。また、ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点を発生せず、かつ、接着力の異常亢進を生じない程度にまでアルカリ金属の量を調整しようとしても、時間とともに接着力が変化したり、押出機内におけるビルドアップ(合わせガラス用中間膜の色スジ)が発生したりするという問題があった。

これに対して、アルカリ金属の量を低減させた合わせガラス用中間膜に、マグネシウム又はアルカリ土類金属を添加することにより、得られる合わせガラスのガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生を低減し、耐貫通性を向上させること

を考えたが、マグネシウム及びアルカリ土類金属の接着力調整効果は不十分であり、耐貫通性を向上させるには極端な量を加える必要があった。マグネシウム又はアルカリ土類金属を含有する合わせガラス用中間膜に対して、少量のアルカリ金属を添加することにより、得られる合わせガラスの耐貫通性を向上させることも考えられたが、耐貫通性の向上とガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生抑制とを両立することは困難であった。

本発明者らは、鋭意検討の結果、アルカリ金属とマグネシウム又はアルカリ土類金属とに加え、更に接着力調整剤としてアセチルアセトンを用い、これらの含有量を一定範囲とすることにより、ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生防止と十分な耐貫通性とを兼ね備えた合わせガラスを得ることができるということを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 本発明の合わせガラス用中間膜は、マトリックス樹脂、液状可塑剤、アセチルアセトン、アルカリ金属、並びに、マグネシウム及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属を含有する。

[0010] 上記マトリックス樹脂としては特に限定されないが、例えば、ポリビニルアセタール樹脂等が好適である。上記ポリビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルアルコールをアルデヒドによりアセタール化して得られるポリビニルアセタール樹脂であれば特に限定されるものではないが、ポリビニルブチラール樹脂が好適である。また、必要に応じて2種以上のポリビニルアセタール樹脂を併用してもよい。

上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度の好ましい下限は40%、好ましい上限は85%であり、より好ましい下限は60%、より好ましい上限は75%である。

[0011] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールをアルデヒドによりアセタール化することにより調製することができる。

上記原料となるポリビニルアルコールは、通常、ポリ酢酸ビニルを鹼化することにより得られ、鹼化度80～99.8モル%のポリビニルアルコールが一般的に用いられる。また、上記ポリビニルアルコールの重合度の好ましい下限は200、好ましい上限は3000である。200未満であると、得られる合わせガラスの耐貫通性が低下することがあり、3000を超えると、樹脂膜の成形性が悪くなり、しかも樹脂膜の剛性が大きくなり

過ぎ、加工性が悪くなることがある。より好ましい下限は500、より好ましい上限は2000である。

- [0012] 上記アルデヒドとしては特に限定されないが、一般には、炭素数が1～10のアルデヒドが好適に用いられる。上記炭素数が1～10のアルデヒドとしては特に限定されず、例えば、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。なかでも、*n*-ブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒドが好ましく、炭素数が4の*n*-ブチルアルデヒドがより好ましい。これらのアルデヒドは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0013] 上記液状可塑剤としては特に限定されず、例えば、ジヘキシルアジペート、トリエチレングリコールージ-2-エチルヘキサノエート、テトラエチレングリコールージ-2-エチルブチレート、テトラエチレングリコールージ-ヘプタノエート、トリエチレングリコールージ-ヘプタノエート等が挙げられる。
- [0014] 上記液状可塑剤としては、上記液状可塑剤の他、従来公知の合わせガラス用中間膜用可塑剤を用いることができる。このような液状可塑剤としては特に限定されず、例えば、一塩基性有機酸エステル、多塩基性有機酸エステル等の有機系可塑剤；有機リン酸系、有機亜リン酸系等のリン酸系可塑剤等が挙げられる。
- [0015] 上記一塩基性有機酸エステル系可塑剤としては特に限定されず、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコールと、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプチル酸、*n*-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸(*n*-ノニル酸)、デシル酸等の一塩基性有機酸との反応によって得られたグリコール系エステルが挙げられる。なかでも、トリエチレングリコールージカプロン酸エステル、トリエチレングリコールージ-2-エチル酪酸エステル、トリエチレングリコールージ-*n*-オクチル酸エステル、トリエチレングリコールージ-2-エチルヘキシル酸エステル等のトリエチレングリコール等が好適である。
- [0016] 上記多塩基性有機酸エステル系可塑剤としては特に限定されず、例えば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の多塩基性有機酸と炭素数4～8の直鎖状又は分

枝状アルコールのエステル等が挙げられる。なかでも、ジブチルセバシン酸エステル、ジオクチルアゼライン酸エステル、ジブチルカルビトールアジピン酸エステル等が好適である。

上記有機リン酸系可塑剤としては特に限定されず、例えば、トリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェート、トリイソプロピルホスフェート等が挙げられる。

- [0017] 本発明の合わせガラス用中間膜は、アルカリ金属、並びに、マグネシウム及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属を含有する。なお、これらの金属は、例えば、イオン状態等、すべての状態を含む。

本発明の合わせガラス用中間膜は、マグネシウム及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属の含有量が15ppm以上、60ppm未満である。15ppm未満であると、ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点を発生しない程度の量のアルカリ金属と併用しても、上記合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力が異常亢進し、合わせガラス全体として耐貫通性が低下し、60ppm以上であっても、それ以上の耐貫通性の向上効果は得られず、また、ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生の原因ともなる。合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力を特に調整しやすいことから、好ましい下限は20ppm、好ましい上限は50ppmである。

なかでも、マグネシウムが好適である。本発明の合わせガラス用中間膜は、マグネシウムを含有することにより、ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生及び耐貫通性の異常亢進をより効果的に抑制することができる。

本発明の合わせガラス用中間膜にマグネシウムを配合する態様としては特に限定されないが、ヘキサン酸マグネシウム、ヘプタン酸マグネシウム、オクタン酸マグネシウム、ノナン酸マグネシウムの形で添加することが好ましい。

- [0018] 本発明の合わせガラス用中間膜は、上記アルカリ金属の含有量の下限が20ppm、上限が120ppmである。20ppm未満であると、上記合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力が異常亢進し、合わせガラス全体として耐貫通性が低下し、120ppmを超えると、合わせガラスにガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点が

生じる。

上記アルカリ金属は、マトリックス樹脂を製造する工程で使用するアルカリ溶液に起因するものであってもよく、アルキル塩等の形で別に添加したものであってもよい。本発明の合わせガラス用中間膜にアルカリ金属を配合する態様としては特に限定されないが、ヘキサン酸カリウム、ヘプタン酸カリウム、オクタン酸カリウム、ノナン酸カリウムの形で添加することが好ましい。

- [0019] 上記アセチルアセトンの添加量は、上記マトリックス樹脂100重量部に対して下限が0.008重量部である。0.008重量部未満であると、アセチルアセトンを添加したことによる効果が得られない。好ましい下限は0.01重量部である。また、上記アセチルアセトンの添加量の上限としては特に限定されないが、ガラスの種類によっては合わせガラス用中間膜とガラスとの接着力が上がりすぎることもあるため、好ましい上限は1重量部、より好ましい上限は0.06重量部、更に好ましい上限は0.012重量部である。
- [0020] 本発明の合わせガラス用中間膜は、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。上記紫外線吸収剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物、及び、ベンゾエート系化合物等が挙げられる。
- [0021] 上記ベンゾトリアゾール系化合物としては特に限定されず、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、TinuvinP)、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、Tinuvin320)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、Tinuvin326)、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバガイギー社製、Tinuvin328)等が挙げられる。
- [0022] 上記ベンゾフェノン系化合物としては特に限定されず、例えば、オクタベンゾン(チバガイギー社製、Chimassorb81)等が挙げられる。
- 上記トリアジン系化合物としては特に限定されず、例えば、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]フェノール(チバガイギー



一社製、Tinuvin1577FF)等が挙げられる。

上記ベンゾエート系化合物としては特に限定されず、例えば、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート(チバガイギー社製、Tinuvin120)等が挙げられる。

- [0023] 本発明の合わせガラス用中間膜における上記紫外線吸収剤の含有量の好ましい下限は、マトリックス樹脂100重量部に対して0.01重量部、好ましい上限は5.0重量部である。0.01重量部未満であると、紫外線吸収剤の効果がほとんど得られないことがあり、5.0重量部を超えると、樹脂の耐候劣化を引き起こすことがある。より好ましい下限は0.05重量部、より好ましい上限は1.0重量部である。
- [0024] 本発明の合わせガラス用中間膜は、更に必要に応じて、光安定剤、界面活性剤、難燃剤、帯電防止剤、耐湿剤、熱線反射剤、熱線吸収剤等の従来公知の添加剤を含有してもよい。
- [0025] 本発明の合わせガラス用中間膜の厚さの好ましい下限は150  $\mu\text{m}$ 、好ましい上限は3000  $\mu\text{m}$ である。150  $\mu\text{m}$ 未満であると、合わせガラスとした際に耐貫通性が低下することがあり、3000  $\mu\text{m}$ を超えると、合わせガラスとした際に全体として厚くなりすぎる。より好ましい下限は250  $\mu\text{m}$ 、より好ましい上限は800  $\mu\text{m}$ である。
- [0026] 本発明の合わせガラス用中間膜を製造する方法としては特に限定されず、例えば、以下のような方法が挙げられる。
- まず、上記マトリックス樹脂は、製造過程でアルカリ中和が行われているためアルカリ溶液に起因するナトリウムやカリウム等のアルカリ金属が上記ポリビニルアセタール樹脂中に200～500ppm程度残存する。この残存アルカリ金属がガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生の原因となるため、上記マトリックス樹脂をよく水洗する。上記水洗等により、残存アルカリ金属の量を最大10ppm程度まで減らすことができる。
- 本発明の合わせガラス用中間膜では、アルカリ金属の含有量が20～120ppm、マグネシウム及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属の含有量が15ppm以上、60ppm未満であるため、アルカリ金属を有するアルキル塩とマグネシウム及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属を有す

るアルキル塩とを添加して調整する。次いで、マトリックス樹脂にアセチルアセトンを添加し、更に、液状可塑剤と、必要に応じて配合する添加剤とを、添加して混練し成形する。

- [0027] 上記混練の方法としては特に限定されず、例えば、押出機、プラストグラフ、ニーダー、バンバリーミキサー、カレンダーロール等を用いる方法が挙げられる。なかでも、連続的な生産に適することから、押出機を用いる方法が好適である。
- [0028] 上記成形の方法としては特に限定されず、例えば、押し出し法、カレンダー法、プレス法等が挙げられる。
- [0029] 本発明の合わせガラス用中間膜を用いてなる合わせガラスもまた、本発明の1つである。
- [0030] 本発明の合わせガラスは、上記合わせガラス用中間膜と上記合わせガラス用中間膜を挟持する2枚のガラス板とを有する合わせガラスであって、少なくとも一方の上記合わせガラス用中間膜と上記ガラス板との界面に金属コーティング層を有する合わせガラスである。
- [0031] 上記金属コーティング層としては特に限定されず、例えば、金、銀、銅、アルミニウム等の金属、酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン、酸化錫、酸化インジウム、酸化タングステン等の金属酸化物が挙げられる。
- [0032] 上記金属コーティング層の製造方法としては特に限定されず、例えば、真空蒸着法が挙げられる。
- [0033] 本発明の合わせガラスの製造方法としては特に限定されず、従来公知の合わせガラスの製造方法を用いることができる。
- [0034] 本発明の合わせガラスは、上記構成からなることから、残存アルカリ金属によるガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生や合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力の異常亢進を防ぐことができることから、例えば、自動車等のフロントガラス等として好適に用いることができる。

#### 発明の効果

- [0035] 本発明によれば、残存アルカリ金属によるガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生を防止することができ、耐貫通性に優れ、ガラスとの接着力の経時

変化及びビルドアップ(合わせガラス用中間膜の色スジ)の発生がほとんどない合わせガラス用中間膜、並びに、合わせガラスを提供することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0036] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0037] (A) 金属量の変化に対する合わせガラスの変化観察  
(実験例1)

##### (1) マトリックス樹脂の合成

純水2890重量部に、平均重合度1700、鹼化度99.2モル%のポリビニルアルコール275重量部を加えて加熱溶解した。この反応系を15℃に温度調節し、35重量%の塩酸201重量部とn-ブチルアルデヒド157重量部を加え、この温度を保持して反応物を析出させた。その後、反応系を60℃で3時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、更に、過剰の水で2時間水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラール樹脂を得た。この樹脂の平均ブチラール化度は68.5モル%であった。

[0038] (2) マトリックス樹脂の水洗

得られたポリビニルブチラール樹脂を温水中にて12時間攪拌することにより水洗した。この操作を3回行った。これにヘプタン酸マグネシウム、及び、ノナン酸カリウムを添加することにより、マグネシウムの量を20ppm、アルカリ金属の量を45ppmに調整した。なお、金属の量はICP発光元素分析により測定した。

[0039] (3) 合わせガラス用中間膜の製造

得られたポリビニルブチラール樹脂100重量部に対して、液状可塑剤であるトリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)と、アセチルアセトン0.1重量部を添加し、プラスト機にて混練し、押出機により金型よりシート状に押し出して、厚さ745 $\mu$ mの合わせガラス用中間膜を得た。

[0040] (4) 合わせガラスの製造

得られた合わせガラス用中間膜を、フロートガラス(縦30cm×横30cm×厚さ2.5mm)

m)で挟み込み、これをゴムバック内に入れ、2. 6kPaの真空度で20分間脱気した後、脱気したままオープンに移し、更に90℃で30分間保持しつつ真空プレスした。このようにして予備圧着された合わせガラスをオートクレーブ中で135℃、圧力1. 2MPaの条件で20分間圧着を行い、合わせガラスを得た。

[0041] (実験例2)

ヘプタン酸マグネシウムとノナン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムの量を35ppm、アルカリ金属の量を79ppmとした以外は、実験例1と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0042] (実験例3)

ヘプタン酸マグネシウムとノナン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムの量を50ppm、アルカリ金属の量を113ppmとした以外は、実験例1と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0043] (実験例4)

ヘプタン酸マグネシウムとノナン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムの量を75ppm、アルカリ金属の量を169ppmとした以外は、実験例1と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0044] (実験例5)

ヘプタン酸マグネシウムとノナン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムの量を100ppm、アルカリ金属の量を225ppmとした以外は、実験例1と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0045] <評価>

(1)ヘイズ値の測定

実験例1、3、4、5で得られた合わせガラスを23℃の水に24時間浸漬し、JIS K 6714(1995)に準拠して合わせガラスのヘイズ値を測定した。結果より得られたグラフを図1に示した。

[0046] (2)パンメル値の測定

実験例1、3、4、5で得られた合わせガラスを-18℃±0. 6℃の温度に16時間調整し、この合わせガラスの中央部(縦150mm×横150mmの部分)を頭部が0. 45kg

のハンマーで打って、ガラスの粒径が6mm以下になるまで粉砕し、ガラスが部分剥離した後の膜の露出度を測定し、下記表1によりパンメル値を求めた。

なお、パンメル値とは、合わせガラス用中間膜とガラス板との接着力の度合いを調べるためのもので、合わせガラスを $-18^{\circ}\text{C} \pm 0.6^{\circ}\text{C}$ の温度に16時間調整し、この合わせガラスの中央部(縦150mm×横150mmの部分)を頭部が0.45kgのハンマーで打って、ガラスの粒径が6mm以下になるまで粉砕し、ガラスが部分剥離した後の膜の露出度(面積%)により規定した値であり、表1で定義される。

結果より得られたグラフを図2に示した。

[0047] [表1]

中間膜の露出度(%)	パンメル値
100	0
90	1
85	2
60	3
40	4
20	5
10	6
5	7
2以下	8

[0048] (3) 白化距離の測定

実験例2で得られた合わせガラスを $50^{\circ}\text{C}$ 、湿度97%の条件下に置き、経過時間に対する辺からの白化距離を測定した。

結果より得られたグラフを図3に示した。

[0049] (B) ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生条件とパンメル値測定

(実施例1)

実験例1と同様にして、合わせガラス用中間膜を製造した。

得られた合わせガラス用中間膜を、その両端から金属コーティング層が施されたフロートガラス(縦30cm×横30cm×厚さ2.5mm)で挟み込み、これをゴムバック内に

入れ、2. 6kPaの真空度で20分間脱気した後、脱気したままオープンに移し、更に90℃で30分間保持しつつ真空プレスした。このようにして予備圧着された合わせガラスをオートクレーブ中で135℃、圧力1. 2MPaの条件で20分間圧着を行い、合わせガラスを得た。

[0050] (比較例1)

アセチルアセトンを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0051] (比較例2)

ヘプタン酸マグネシウムの量を調整することによりマグネシウムの量を10ppmにした以外は、実施例1と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0052] (比較例3)

ヘプタン酸マグネシウムの量を調整することによりマグネシウムの量を60ppmにした以外は、実施例1と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0053] (比較例4)

ノナン酸カリウムの量を調整することによりアルカリ金属の量を10ppmにした以外は、実施例1と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0054] (比較例5)

ノナン酸カリウムの量を調整することによりアルカリ金属の量を130ppmにした以外は、実施例1と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0055] <評価>

実施例1及び比較例1～5で得られた合わせガラスに対して以下の評価を行った。結果を表2に示した。

[0056] (1) ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の確認

得られた合わせガラスを50℃、湿度97%の条件下に24時間置き、目視により以下の評価を行った。

○ ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点は発生していなかった。

× ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点が発生していた。

[0057] (2) パンメル値の測定

得られた合わせガラスを $-18^{\circ}\text{C} \pm 0.6^{\circ}\text{C}$ の温度に16時間調整し、この合わせガラスの中央部(縦150mm×横150mmの部分)を頭部が0.45kgのハンマーで打って、ガラスの粒径が6mm以下になるまで粉砕し、ガラスが部分剥離した後の膜の露出度を測定し、上記表1によりパンメル値を求めた。以下の基準により評価を行った。

○ パンメル値3～6

× パンメル値0～2、7～8

[0058] [表2]

	Mg量(ppm)	アルカリ金属量 (ppm)	アセチルアセトン (重量部)	コロジョン	パンメル値
実施例1	20	45	0.1	○	○
比較例1	20	45	0	○	×
比較例2	10	45	0.1	○	×
比較例3	60	45	0.1	×	×
比較例4	20	10	0.1	○	×
比較例5	20	130	0.1	×	×

[0059] (実施例2)

(1) マトリックス樹脂の合成

純水2890重量部に、平均重合度1700、鹼化度99.2モル%のポリビニルアルコール275重量部を加えて加熱溶解した。この反応系を $15^{\circ}\text{C}$ に温度調節し、35重量%の塩酸201重量部とn-ブチルアルデヒド157重量部を加え、この温度を保持して反応物を析出させた。その後、反応系を $60^{\circ}\text{C}$ で3時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、更に、過剰の水で2時間水洗及び乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラール樹脂を得た。この樹脂の平均ブチラール化度は68.5モル%であった。

[0060] (2) マトリックス樹脂の水洗

得られたポリビニルブチラール樹脂を温水中にて12時間攪拌することにより水洗した

。この操作を3回行った。これにヘキサン酸マグネシウム、及び、オクタン酸カリウムを添加することにより、マグネシウムの量を15ppm、アルカリ金属の量を34ppmに調整した。なお、金属の量はICP発光元素分析により測定した。

[0061] (3) 合わせガラス用中間膜の製造

得られたポリビニルブチラル樹脂100重量部に対して、液状可塑剤であるトリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)と、アセチルアセトン0.1重量部を添加し、プラスト機にて混練し、押出機により金型よりシート状に押し出して、厚さ745 $\mu$ mの合わせガラス用中間膜を得た。

[0062] (4) 合わせガラスの製造

得られた合わせガラス用中間膜を、その両端から金属コーティング層が施されたフロートガラス(縦30cm×横30cm×厚さ2.5mm)で挟み込み、これをゴムバック内に入れ、2.6kPaの真空度で20分間脱気した後、脱気したままオープンに移し、更に90℃で30分間保持しつつ真空プレスした。このようにして予備圧着された合わせガラスをオートクレーブ中で135℃、圧力1.2MPaの条件で20分間圧着を行い、合わせガラスを得た。

[0063] (実施例3)

ヘキサン酸マグネシウムとオクタン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムの量を40ppm、アルカリ金属の量を90ppmとした以外は、実施例2と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0064] (実施例4)

ヘキサン酸マグネシウムとオクタン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムの量を40ppm、アルカリ金属の量を90ppmとし、アセチルアセトンの添加量を0.04重量部とした以外は、実施例2と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0065] (実施例5)

ヘキサン酸マグネシウムとオクタン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムの量を40ppm、アルカリ金属の量を90ppmとし、アセチルアセトンの添加量を0.02重量部とした以外は、実施例2と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラス



を製造した。

[0066] (実施例6)

ヘキサン酸マグネシウムとオクタン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムの量を40ppm、アルカリ金属の量を90ppmとし、アセチルアセトンの添加量を0.01重量部とした以外は、実施例2と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0067] (実施例7)

ヘキサン酸マグネシウムとオクタン酸カリウムとを添加する代わりに、オクタン酸マグネシウムとヘキサン酸カリウムとを添加することにより、マグネシウムの量を15ppm、アルカリ金属の量を49ppmとした以外は、実施例2と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0068] (実施例8)

オクタン酸カリウムを添加することにより、アルカリ金属の量を41ppmとし、ヘキサン酸マグネシウムを添加する代わりに、オクタン酸マグネシウムを添加することにより、マグネシウムの量を15ppmとした以外は、実施例2と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0069] (実施例9)

ヘキサン酸マグネシウムを添加することにより、マグネシウムの量を20ppmとし、オクタン酸カリウムを添加する代わりに、ヘキサン酸カリウムを添加することにより、アルカリ金属の量を53ppmとした以外は、実施例2と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0070] (比較例6)

ヘキサン酸マグネシウムを添加する代わりに、酢酸マグネシウムを添加することにより、マグネシウムの量を60ppmとし、アセチルアセトンの添加量を0.01重量部とし、オクタン酸カリウムを添加しなかった以外は、実施例2と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0071] (比較例7)

更にシリコーンオイルを0.05重量部添加した以外は、比較例6と同様にして、合

せガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0072] (比較例8)

酢酸マグネシウムを添加する代わりに、ヘキサン酸マグネシウムを添加することにより、マグネシウムの量を60ppmとした以外は、比較例6と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0073] (比較例9)

更にシリコーンオイルを0.05重量部添加した以外は、比較例8と同様にして、合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを製造した。

[0074] <評価>

実施例2～9及び比較例6～9で得られた合わせガラスに対して以下の評価を行った。結果を表3に示した。

[0075] (1)ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の確認

得られた合わせガラスを50℃、湿度97%の条件下に24時間置き、目視により以下の評価を行った。

○ ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点は発生していなかった。

× ガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点が発生していた。

[0076] (2)パンメル値の測定

得られた合わせガラスを $-18^{\circ}\text{C} \pm 0.6^{\circ}\text{C}$ の温度に16時間調整し、この合わせガラスの中央部(縦150mm×横150mmの部分)を頭部が0.45kgのハンマーで打って、ガラスの粒径が6mm以下になるまで粉碎し、ガラスが部分剥離した後の膜の露出度を測定し、上記表1によりパンメル値を求めた。

[0077] (3)パンメル値の経時変化

得られた合わせガラスを50℃にて放置し、2週間後及び4週間後のパンメル値の測定を行い、初期パンメル値と2週間後、4週間後とのパンメル値の変化について、以下の基準により評価した。

○ パンメル値の変化はほとんどなかった。

× パンメル値が大きく変化した。

[0078] (4)ビルドアップ(合わせガラス用中間膜の色スジ)の発生の有無

得られた合わせガラスを目視にて確認し、ビルドアップ(合わせガラス用中間膜の色スジ)の発生について以下の基準により評価した。

○ ビルドアップはほとんど確認されなかった。

× ビルドアップが多数確認された。

[0079] [表3]

	Mg量(ppm)	アルカリ金属量 (ppm)	アセチルアセトン (重量部)	その他添加剤 (重量部)	コロジョン	パンメル値	パンメル値の 経時変化	ビルドアップの 有無
実施例2	15	34	0.1	—	○	3	○	○
実施例3	40	90	0.1	—	○	1	○	○
実施例4	40	90	0.04	—	○	3	○	○
実施例5	40	90	0.02	—	○	3	○	○
実施例6	40	90	0.01	—	○	3	○	○
実施例7	15	49	0.1	—	○	3	○	○
実施例8	15	41	0.1	—	○	3	○	○
実施例9	20	53	0.1	—	○	3	○	○
比較例6	60	—	0.01	—	×	1	○	×
比較例7	60	—	0.01	0.05	×	0	×	×
比較例8	60	—	0.01	—	○	7	○	○
比較例9	60	—	0.01	0.05	×	5	×	○

### 産業上の利用可能性

- [0080] 本発明によれば、残存アルカリ金属によるガラス表面の金属コーティングにおける着色した斑点の発生を防止することができ、耐貫通性に優れ、ガラスとの接着力の経時変化及びビルドアップ(合わせガラス用中間膜の色スジ)の発生がほとんどない合わせガラス用中間膜、並びに、合わせガラスを提供することができる。

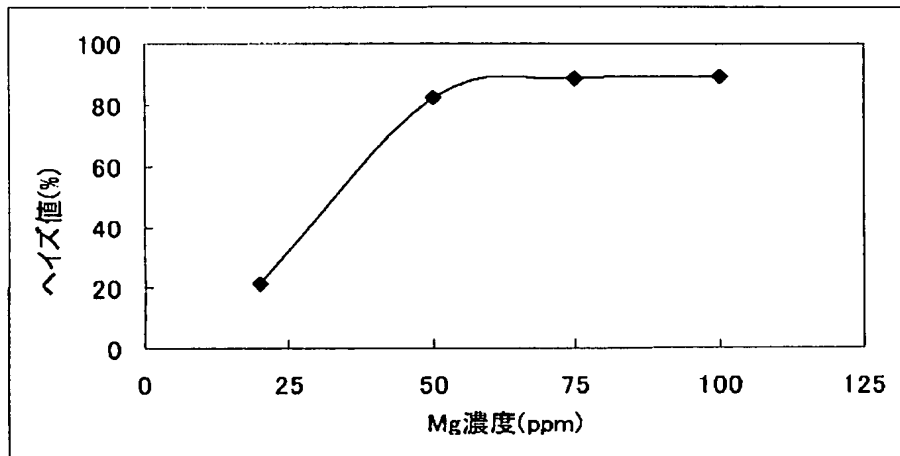
### 図面の簡単な説明

- [0081] [図1]実験例で得られた合わせガラスのヘイズ値の測定結果を示したグラフ図である。
- [図2]実験例で得られた合わせガラスのパンメル値の測定結果を示したグラフ図である。
- [図3]実験例で得られた合わせガラスの白化距離の測定結果を示したグラフ図である。

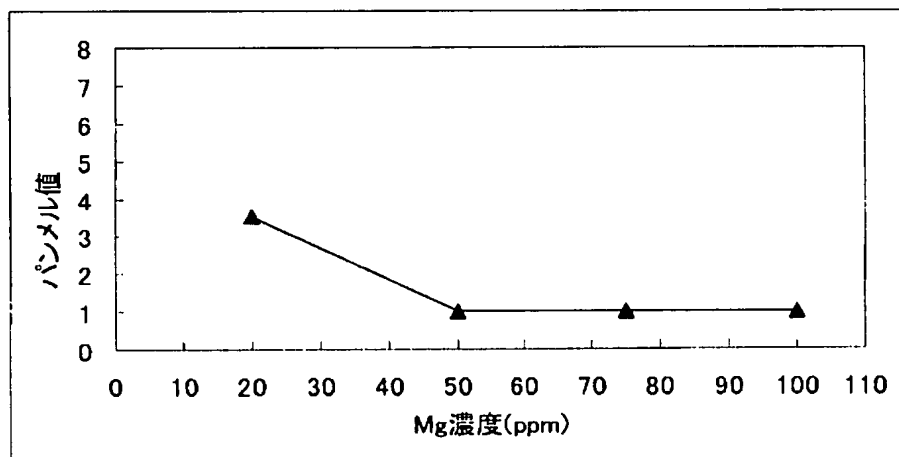
## 請求の範囲

- [1] マトリックス樹脂、液状可塑剤、アセチルアセトン、アルカリ金属、並びに、マグネシウム及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属を含有する合わせガラス用中間膜であって、前記アルカリ金属の含有量が20～120ppm、前記マグネシウム及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属の含有量が15ppm以上、60ppm未満、かつ、前記アセチルアセトンの含有量がマトリックス樹脂100重量部に対して0.008重量部以上であることを特徴とする合わせガラス用中間膜。
- [2] マグネシウム及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属はマグネシウムであることを特徴とする請求項1記載の合わせガラス用中間膜。
- [3] 請求項1又は2記載の合わせガラス用中間膜と、前記合わせガラス用中間膜を挟持する2枚のガラス板とを有する合わせガラスであって、少なくとも一方の前記合わせガラス用中間膜と前記ガラス板との界面に金属コーティング層を有することを特徴とする合わせガラス。

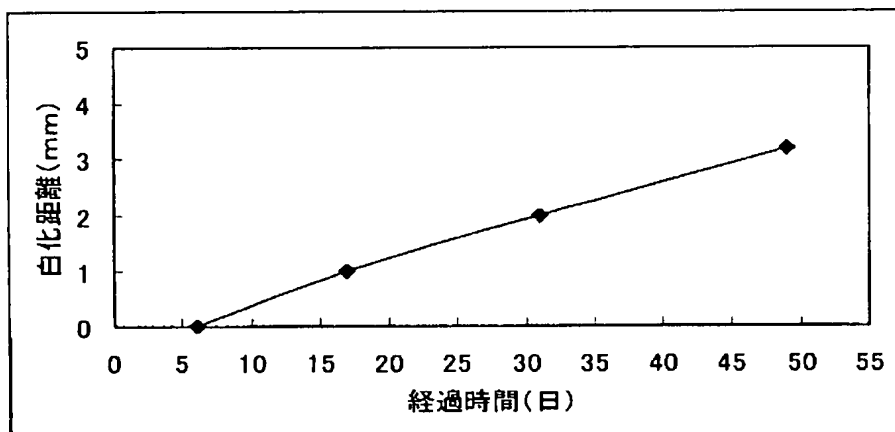
[図1]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304473

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C27/12(2006.01), B60J1/00(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C27/12(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-343152 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims; Par. Nos. [0044] to [0046], [0091] to [0093], [0138]; examples 24, 28; Table 8 & US 2002/0006508 A1 Par. Nos. [0049] to [0051], [0093] to [0095], [0138]; examples 24, 28; Table 8 & EP 1022261 A1	1, 2 3
Y	JP 2000-290044 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims (Family: none)	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 April, 2006 (03.04.06)

Date of mailing of the international search report  
11 April, 2006 (11.04.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304473

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-302289 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 October, 2001 (31.10.01), Par. Nos. [0052] to [0052], [0072] (Family: none)	1-3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C27/12(2006.01), B60J1/00(2006.01)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C27/12(2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-343152 A (積水化学工業株式会社) 1999.12.14, 特許請求の 範囲, 【0044】-【0046】, 【0091】-【0093】, 【0 138】, 実施例24, 28, 表8 & US 2002/0006508 A1, 【0049】-【0051】, 【0093】- 【0095】, 【0138】, 実施例24, 28, 表8 & EP 1022261 A1	1, 2 3
Y	JP 2000-290044 A (日本板硝子株式会社) 2000.10.17, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.04.2006

国際調査報告の発送日

11.04.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 直也

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

3234

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-302289 A (積水化学工業株式会社) 2001. 10. 31, 【0052】 - 【0052】, 【0072】 (ファミリーなし)	1 - 3